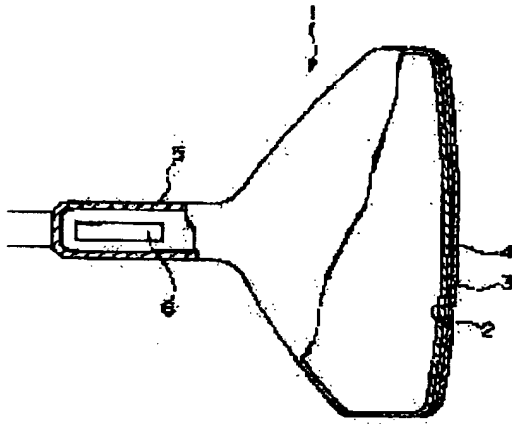


(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a coating for forming an antistatic high refractive index film on a transparent base material and obtain a transparent laminate or cathode ray tube having an antistatic antireflective film using the coating.

CONSTITUTION: Coating for forming an antistatic high refractive index film contains a solid component consisting of an antimony doped tin oxide fine powder and a black conductive fine powder and a solvent having a high b.p. and high surface tension. A transparent laminate having an antistatic antireflective film is obtained by applying the coating on a transparent base material to form an antistatic high refractive index film and further forming a low refractive index film thereon.

A cathode rays tube 1 having an antistatic antireflective film is obtained by successively forming an antistatic high refractive index film 3 and a low refractive index film 4 on the display surface 2 of the tube 1.



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-344489

(43) 公開日 平成6年(1994)12月20日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B 3 2 B 9/00		8413-4F		
C 0 9 D 5/00	PPM			
	5/24	PQW		
G 0 2 C 7/10				
H 0 1 J 29/88				

審査請求 未請求 請求項の数15 OL (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-134968

(22) 出願日 平成5年(1993)6月4日

(71) 出願人 000183266

住友セメント株式会社

東京都千代田区神田美土代町1番地

(72) 発明者 木下 暢

千葉県船橋市豊富町585番地 住友セメント株式会社中央研究所内

(72) 発明者 高橋 賢次

千葉県船橋市豊富町585番地 住友セメント株式会社中央研究所内

(72) 発明者 柳澤 恒夫

千葉県船橋市豊富町585番地 住友セメント株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外2名)

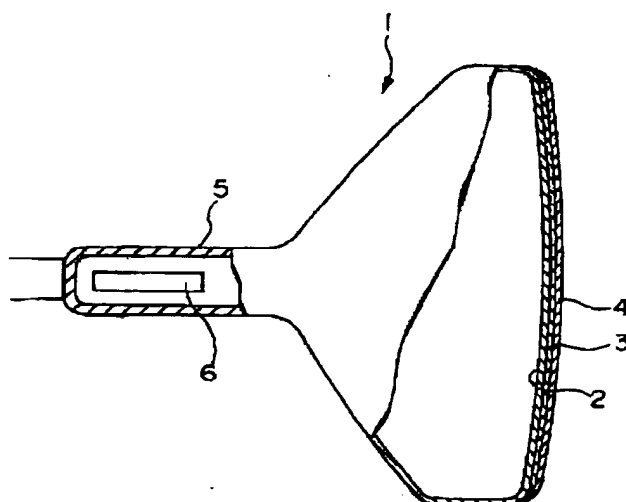
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 帯電防止・高屈折率膜形成用塗料、および帯電防止・反射防止膜付き透明積層体および陰極線管

(57) 【要約】

【目的】 透明基材上に帯電防止・高屈折率膜を形成する塗料、これを用いた帯電防止・反射防止膜付き透明積層体、または帯電防止・反射防止膜付き陰極線管を得る。

【構成】 帯電防止・高屈折率膜形成用塗料が、アンチモンドープ酸化錫微粉末と黒色系着色導電性微粉末とからなる固形成分と高沸点・高表面張力を有する溶媒とを含む。帯電防止・反射防止膜付き透明積層体が、透明基材上に上記塗料を施して帯電防止・高屈折率膜を形成し、その上に低屈折率膜を形成してなる。帯電防止・反射防止膜付き陰極線管1が、その表示面2に上記帯電防止・高屈折率膜3、次いで低屈折率膜4を形成してなる。



(2)

特開平6-344489

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アンチモンをドーブしたアンチモンドーブ酸化錫微粉末と黒色系着色導電性微粉末とからなる固形成分と、高沸点・高表面張力を有する溶媒とを含む分散液からなる帯電防止・高屈折率膜形成用塗料。

【請求項2】 前記溶媒の沸点が150℃以上であり、かつその表面張力が40 dyne/cm以上である請求項1記載の帯電防止・高屈折率膜形成用塗料。

【請求項3】 前記溶媒が、エチレングリコール、プロピレングリコール、ホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジエチレングリコールからなる群の中から選ばれたものである請求項1または2記載の帯電防止・高屈折率膜形成用塗料。

【請求項4】 前記分散液が、高沸点・高表面張力を有する溶媒を分散液100重量部中に0.1～10重量部含むものである請求項1、2、または3記載の帯電防止・高屈折率膜形成用塗料。

【請求項5】 前記黒色系着色導電性微粉末がカーボンブラック微粉末である請求項1、2、3、または4記載の帯電防止・高屈折率膜形成用塗料。

【請求項6】 前記固形成分が、70～99重量部のアンチモンドーブ酸化錫微粉末と30～1重量部の黒色系着色導電性微粉末とからなるものである請求項1、2、3、4、または5記載の帯電防止・高屈折率膜形成用塗料。

【請求項7】 前記アンチモンドーブ酸化錫微粉末が1～100 nmの平均粒子径を有するものである請求項1、2、3、4、5、または6記載の帯電防止・高屈折率膜形成用塗料。

【請求項8】 透明基材と、この透明基材の表面上にアンチモンドーブ酸化錫微粉末と黒色系導電性微粉末とからなる固形成分が緻密に充填されてなる帯電防止・高屈折率膜と、この膜上に形成され、かつ、その屈折率よりも0.1以上低い屈折率を有する低屈折率膜とが積層されてなる帯電防止・反射防止膜付き透明積層体。

【請求項9】 前記低屈折率膜が、シリコンアルコキシドを加水分解して得られるシリカゾルを分散含有してなるものである請求項8記載の帯電防止・反射防止膜付き透明積層体。

【請求項10】 前記低屈折率膜が、前記のシリカゾルとともに、フッ化マグネシウム微粉末を分散含有してなるものである請求項9記載の帯電防止・反射防止膜付き透明積層体。

【請求項11】 前記フッ化マグネシウム微粉末が、1～100 nmの平均粒子径を有するものである請求項10記載の帯電防止・反射防止膜付き透明積層体。

【請求項12】 アンチモンドーブ酸化錫微粉末と黒色系着色導電性微粉末とからなる固形成分が緻密に充填されてなる第一層膜と、この第一層膜上に、シリコンアルコキシドを加水分解して得られるシリカゾルを分散含有

してなる第二層膜とが、少なくとも表示面上に形成されてなる帯電防止・反射防止膜付き陰極線管。

【請求項13】 前記第二層膜が、前記のシリカゾルとともに、フッ化マグネシウム微粉末を分散含有してなるものである請求項12記載の帯電防止・反射防止膜付き陰極線管。

【請求項14】 前記フッ化マグネシウム微粉末が、1～100 nmの平均粒子径を有するものである請求項13記載の帯電防止・反射防止膜付き陰極線管。

【請求項15】 前記黒色系着色導電性微粉末が、カーボンブラック、黒鉛、チタンブラックのうちの少なくとも一つである請求項12、13、または14記載の帯電防止・反射防止膜付き陰極線管。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、帯電防止・高屈折率膜形成用塗料、それを用いて得られる帯電防止・反射防止膜付き透明積層体および帯電防止・反射防止膜付き陰極線管に関するものである。更に詳しく述べるならば、本発明は、ディスプレイ装置の表示面、その表面カバー材料、窓ガラス、ショーウィンドー用ガラス、TVブラウン管の表示面、液晶装置の表示面、計器のカバーガラス、時計のカバーガラス、または陰極線管の画像表示面などのように、静電気帯電防止および/または映り込みの防止を必要とする透明基材表面の塗装に有用な帯電防止・高屈折率膜形成用塗料、および、それを用いて得られる帯電防止・高屈折率膜と低屈折率膜との組み合わせによる帯電防止・反射防止膜付き透明積層体、および少なくとも画像表示面がこの透明積層体で形成され、帯電防止、電磁波遮蔽、反射防止、画像コントラスト向上等の各機能が付加された陰極線管に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に画像表示用透明基材、例えばTVブラウン管の画像表示部には静電気が帯電しやすく、この静電気によってほりが表示面に付着するという問題点が知られている。また、上記画像表示面に、外部の光が反射し、あるいは外部画像が映り込み、表示面の画像を不明瞭にするなどの問題点も知られている。上記の問題点を解決するために、従来、透明基材の表面に、アンチモンをドーブした酸化錫微粉末とシリコンアルコキシドの加水分解生成物（以下「シリカゾル」という）との非水性溶媒分散液を塗布・乾燥して帯電防止膜を形成し、前記帯電防止膜上に、それよりも屈折率の低い低屈折率膜を形成することが行われている。即ち、前述のアンチモンドーブ酸化錫微粉末と上記のシリカゾルとの混合物を含む非水分散液からなる塗料を用いて帯電防止膜を形成し、その上にシリカゾルの非水分散液からなる塗料を塗布して低屈折率膜を形成するものである。

【0003】また、上記TVブラウン管やコンピューターのディスプレイ等を構成する陰極線管は、赤色・緑色

(3)

特開平6-344489

3

・青色に発光する蛍光面に、電子銃からの電子ビームを射突することによって文字・画像等を映出するものである。この陰極線管は、高電圧で電子ビームを発射するために電磁波が輻射され、人体や周囲の機器に悪影響を及ぼす場合がある。また、電子ビームが蛍光体に射突するときには、表示面に静電気が発生する。これらの問題点を解決するために、従来は、酸化インジウム等の透明導電性酸化物膜をスパッタ法や蒸着法等で形成したフェースプレートを表示面の前面に張り付けて電磁波遮蔽を行ったり、また、前記アンチモンドープ酸化錫とシリカゾル系バインダーの分散液を表示面にコーティングすることにより透明導電性膜を形成し、表示面の帯電防止を行ったりしている。さらに、次式によって示されるように、画像コントラストを上げる目的で、前記帯電防止コーティング液に染料などの着色剤を含有させて、帯電防止、高コントラスト化を図った陰極線管も考案されている。

$$Cr = (\pi B / RTg L) + 1$$

Cr : コントラスト B : 蛍光面輝度

Tg : ガラスの光透過率 L : 外光照射度

R : 蛍光面反射率

また、前記着色帯電防止コーティング液をスプレーにより表示面に吹き付けて、凹凸のある膜を形成し、光散乱により反射防止効果を付与させた陰極線管も提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記した従来の帯電防止膜の屈折率は、 $n=1.50\sim1.54$ 程度であって、シリコンアルコキシドの加水分解生成物（シリカゾル）により形成される前記低屈折率膜の屈折率との差が小さく、従って、従来の帯電防止膜と低屈折率膜との組合せによる反射防止効果は十分なものではなかった。また、前述した酸化インジウム等の透明導電膜をスパッタ法や蒸着法等で形成したフェースプレートを表示面に張り付ける方法で得られる陰極線管は、非常に高価である。一方、着色帯電防止液をコーティングする方法によって得られる帯電防止・光フィルター付き陰極線管では、導電性が不足しているために、十分な電磁波遮蔽効果が得られず、更には、着色帯電防止コーティング液をスプレーする方法によって形成される帯電防止・光フィルター・反射防止機能付き陰極線管の場合は、形成された膜の凹凸により、画像の解像度が著しく低下するという問題があった。

【0005】 本発明は上記問題を解決するためになされたものであり、その目的は、透明基材の面上に、帯電防止性にすぐれた帯電防止・高屈折率膜を形成する塗料、およびそれを用いて得られる帯電防止・反射防止膜付き透明積層体、特に帯電防止・高屈折率膜とその上に形成された低屈折率膜とを有する透明積層体ならびに少なくとも表示面がこの透明積層体で形成された帯電防止・反

4

射防止機能付き陰極線管を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 前記の課題は、アンチモンドープ酸化錫微粉末と黒色系着色導電性微粉末とからなる固形成分と高沸点・高表面張力を有する溶媒との混合物を含む分散液からなる帯電防止・高屈折率膜形成用塗料を提供することによって解決できる。上記における溶媒は、沸点が 150°C 以上であり、表面張力が 40 dyne/cm 以上のものであることが好ましい。上記における溶媒は、エチレングリコール、プロピレングリコール、ホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジエチレングリコールからなる群の中から選ばれたものであることが好ましい。上記における分散液は、前記溶媒を分散液100重量部中に0.1～10重量部含むものであることが好ましい。上記における黒色系着色導電性微粉末は、カーボンブラック微粉末であることが好ましい。上記における固形成分は、70～99重量部のアンチモンドープ酸化錫微粉末と30～1重量部の黒色系着色導電性微粉末とからなるものであることが好ましい。上記におけるアンチモンドープ酸化錫微粉末は、1～100nmの平均粒子径を有するものであることが好ましい。

【0007】 また、前記の課題は、透明基材と、この透明基材の表面上にアンチモンドープ酸化錫微粉末と黒色系導電性微粉末とからなる固形成分が緻密に充填される帯電防止・高屈折率膜と、この膜上に形成され、かつ、その屈折率よりも0.1以上低い屈折率を有する低屈折率膜とが積層されてなる帯電防止・反射防止膜付き透明積層体を提供することによって解決できる。上記における低屈折率膜は、シリコンアルコキシドを加水分解して得られるシリカゾルを分散含有してなるものであることが好ましい。上記における低屈折率膜は、前記のシリカゾルとともに、フッ化マグネシウム微粉末を分散含有してなるものであることが好ましい。上記におけるフッ化マグネシウム微粉末は、1～100nmの平均粒子径を有するものであることが好ましい。

【0008】 さらに前記の課題は、アンチモンドープ酸化錫微粉末と黒色系着色導電性微粉末とからなる固形成分が緻密に充填されてなる第一層膜と、この第一層膜上に、シリコンアルコキシドを加水分解して得られるシリカゾルを分散含有してなる第二層膜とが、少なくとも表示面上に形成されてなる帯電防止・反射防止膜付き陰極線管を提供することによって解決できる。上記における第二層膜は、前記のシリカゾルとともに、フッ化マグネシウム微粉末を分散含有してなるものであることが好ましい。上記におけるフッ化マグネシウム微粉末は、1～100nmの平均粒子径を有するものであることが好ましい。上記における黒色系着色導電性微粉末は、カーボンブラック、黒鉛、チタンブラックのうちの少なくとも一つであることが好ましい。

【0009】 帯電防止・反射防止膜付き透明積層体また

50

(4)

特開平6-344489

5

6

は陰極線管に用いられる、アンチモンドープ酸化錫微粉末と黒色系導電性微粉末とからなる固形成分が緻密に充填されてなる帯電防止・高屈折率膜は、アンチモンドープ酸化錫微粉末と黒色系着色導電性微粉末とからなる固形成分と高沸点・高表面張力を有する溶媒とを含む分散液からなる塗料を透明基材の面上に、または陰極線管の少なくとも表示面上に塗布・乾燥して形成することができる。また、シリコンアルコキシドを加水分解して得られるシリカゾルを分散含有してなる低屈折率膜は、シリコンアルコキシドと非水溶媒とを含む低屈折率膜形成用塗料を前記帯電防止・高屈折率膜上に塗布・乾燥し、これを焼付け処理することによって形成することができる。

【0010】

【作用】本発明の帯電防止・高屈折率膜形成用塗料において、前記の高沸点・高表面張力の溶媒は、この塗料を透明基材上に塗布した後乾燥させる工程において、他の高揮発性溶媒が存在したとしてもそれが蒸発したあと、乾燥直前まで膜中に残留する。そして、この溶媒が高表面張力であるため、これが蒸発する際に、固形成分の粒子同士を引き付け合い、それにより膜内粒子の充填性が向上し、最密充填に近い状態となる。このため、粒子間の空隙が著しく低減し、高い粒子密度による高屈折率化と、導電性粒子の接触増大により導電性が向上し、その結果、優れた帯電防止効果もたらされる。黒色系着色導電性微粉末は、導電性のみならず、強い光吸収性を有するので、これにより表示面における画像の高コントラスト化もたらされる。

【0011】次に、本発明を詳しく説明する。

アンチモンドープ酸化錫微粉末と黒色系着色導電性微粉末について：本発明に用いられるアンチモンドープ酸化錫微粉末において、酸化錫は、気相法（当該化合物をガス化し、これを気相法で冷却し固化する）、CVD法（成分元素をガス化し、気相においてこれらを反応させ、生成物を冷却固化する）または炭酸塩（シュウ酸塩）法（当該金属元素の炭酸塩（シュウ酸塩）から気相中で変成し、冷却固化する）のいずれの既知方法によって製造されたものであってもよい。また、成分元素の塩化物の水溶液と塩基性化合物の水溶液とを混合反応させ、目的化合物の超微粒子ゾルを製造する酸アルカリ法、又は、それから溶媒を除去する水熱法などもアンチモンドープ酸化錫微粉末の製造に用いることができる。上記水熱法においては、微粒子の成長、球状化、または表面改質が可能である。また、その微粒子の形状に格別の制限はなく、球状、針状、板状、および鎖状などのいずれであってよい。

【0012】酸化錫に対するアンチモンのドーピング方法および、ドーピングされているアンチモンの量には、格別の制限はないが、一般に、酸化錫の重量に対して1～5%であることが好ましい。これによって、酸化錫微粉末は、その帯電防止効果、電磁波遮蔽効果などをいっそう増進

させることができる。

【0013】本発明に用いられるアンチモンドープ酸化錫微粉末は、1～100nmの平均粒径を有するものであることが好ましい。この平均粒径が1nm未満であると、通電性が低下し、かつ粒子が凝集しやすくなり、塗料中において均一な分散が困難になり、塗料の粘度が増大し、この粘度を下げるために多量の分散溶媒の添加が必要になり、このため塗料中のアンチモンドープ酸化錫微粉末の濃度が過度に低くなる場合がある。また、アンチモンドープ酸化錫微粉末の平均粒径が100nmを越えると、得られる帯電防止・高屈折率膜において、レイリー散乱によって光が著しく乱反射され、白く見えるようになって透明度が低下する。

【0014】本発明に用いられる黒色系着色導電性微粉末は、黒色、灰色、黒灰色、黒褐色等の色調を有し、且つ、導電性を有する微粉末であればよい。例えば、カーボンブラック、チタンブラック、金属シリコン、硫化スズ、硫化水銀、金属コバルト、金属タングステン等の酸化物微粉末、金属微粉末等が使用できる。特に、ケッチェンブラック、ファーンズブラック、黒鉛粉末等のカーボンブラック微粉末が好ましい。

【0015】使用するカーボンブラックの粒径については、特に制限はないが、塗料の分散安定性の点から1μm以下の粒径のものを使用するのが好ましい。また、カーボンブラック微粉末を分散させるために、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両性界面活性剤、及び非イオン界面活性剤等の分散剤も使用できる。

【0016】帯電防止・高屈折率膜形成用塗料の固形成分におけるアンチモンドープ酸化錫微粉末と黒色系着色導電性微粉末との重量割合は、アンチモンドープ酸化錫微粉末70～99重量部に対して黒色系着色導電性微粉末30～1重量部とすることが好ましい。黒色系着色導電性微粉末の含有割合が30重量部を越えると、得られる膜の透明性が著しく低下し、ディスプレイ装置の表示面上に積層膜を形成した場合に、視認性が極めて悪くなる。また、1重量部未満では、得られる帯電防止・高屈折率膜の導電性が上がらず、また、光吸収がほとんど生じないために、帯電防止・高屈折率膜の上に低屈折率膜を形成しても、従来と同等の帯電防止・反射防止効果しか得られず、帯電防止・反射防止膜として不十分なものになる。

【0017】高沸点・高表面張力を有する溶媒について：本発明に用いられる高沸点・高表面張力を有する溶媒としては、沸点が150℃以上であり、表面張力が40dyne/cm以上の物性を有するものが好適に使用できる。その例は例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジエチレングリコール等であり、これらの溶媒を2種類以上混合して使用しても差し支えない。その他の溶媒を併用することもできるが、この場合は目的とする導電性、

(5)

特開平6-344489

7

高屈折率性を損なわずに、成膜性を良好にするものを、分散液中の溶媒の割合や種類を変えた予備実験によって適宜選定し採用する必要がある。

【0018】アンチモンドープ酸化錫微粉末と黒色着色導電性微粉末からなる固形成分と高沸点・高表面張力を有する溶媒とを含む分散液において、この分散液中に高沸点・高表面張力を有する溶媒が、分散液100重量部中、0.1～10重量部含まれることが好ましい。高沸点・高表面張力を有する溶媒が、分散液中で10重量部を越えると、溶媒の蒸発時間が長過ぎたり、乾燥不良をきたす場合がある。そのため、この膜上に低屈折率膜を塗布した時、層間で混合が起こり、二層膜が設計通り成膜されず、十分な導電性、反射防止特性が得られない。一方、0.1重量部未満では、粒子同士の引き付けが十分でなく、膜内粒子の充填性が向上せず、膜の緻密化、高屈折率化が十分に達成されない。そのため、得られる帯電防止・高屈折率膜の導電性が上がらず、またこの膜上に低屈折率膜を形成しても、従来と同等程度の帯電防止・反射防止効果しか得られない。

【0019】また、アンチモンドープ酸化錫微粉末やカーボンブラック微粉末を基材上に固定するため、濡れ改良剤として、シリコンオイル、シリコンアルコキシド加水分解物等の無機系バインダーや、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の有機系バインダーを添加しても良い。但し、この場合は、目的とする導電性、高屈折率を得るために（添加剤）／（導電粉末）の重量比を変えた予備テストを行ない、適宜選定する必要がある。なお、前記添加剤およびバインダーは、カーボンブラック粒子以外の黒色系着色導電性微粉末においても使用することができる。

【0020】以下に、黒色系着色導電性微粉末としてカーボンブラック微粉末を使用した帯電防止・高屈折率膜形成用塗料について説明する。従来の、黒色系着色導電性微粉末を含まない帯電防止膜形成用塗料においては、アンチモンドープ酸化錫微粉末のみによって、帯電防止・高屈折率膜の導電化・高屈折率化が図られていた。しかし、本発明において、アンチモンドープ酸化錫微粉末に、さらに高導電性でかつ光吸収能のあるカーボンブラック微粉末を混合すること、即ち、導電性微粒子（ATO）＋黒色系導電性微粒子、言い換えれば2重の導電性微粒子の添加によって、より優れた2重の帯電防止性が得られることになる。

【0021】また、塗料中に高沸点・高表面張力を有する溶媒が添加されているので、塗料を基板上に塗布し乾燥させる工程において、他の高揮発性溶媒が存在したとしてもそれが蒸発したあと、高沸点・高表面張力を有する溶媒が膜中に乾燥直前まで残留する。そしてこの溶媒が蒸発する際には、高表面張力であるため、粒子同士を引き付け合い、それにより膜の充填性を向上させ、最密充填に近い状態を作り出す。これにより、粒子の接触を

8

より良好にさせる効果がある。更に、粒子間の空隙を著しく低減させる効果がある。そのため、固形成分が緻密に充填されてなる膜が得られ、今まで以上の帯電防止効果と高屈折率化が実現される。

【0022】このため、本発明の帯電防止・高屈折率膜形成用塗料を用いて得られる帯電防止・高屈折率膜は、極めて優れた帯電防止効果および電磁波遮蔽効果を示す。そして、前記帯電防止・高屈折率膜は、 n （屈折率）＝1.6～2.0という高屈折率を具有する。

【0023】本発明の透明積層体にあつては、基材面での反射光を低減させるために、上記の帯電防止・高屈折率膜の上に屈折率差0.1以上、好ましくは0.15以上の低屈折率膜を設ける。これにより、極めて優れた反射防止性をも具現することになる。これは、低屈折率膜表面からの反射光と帯電防止・高屈折率膜の界面からの反射光とが干渉によって打ち消しあい、さらに高屈折率膜に存在するカーボンブラック粒子により、帯電防止・高屈折率膜内に侵入する外光が吸収されるからである。これによって、反射防止効果を従来以上に高めることができる。

【0024】本発明の積層体において、透明基材上に形成される帯電防止・高屈折率膜の厚さ、または重量に格別の制限はないが、一般に0.05～0.5 μ mの厚さを有することが好ましい。

【0025】本発明の塗料を用いて形成された帯電防止・高屈折率膜の上には、低屈折率膜が形成される。低屈折率膜は、帯電防止・高屈折率膜表面における空隙を充填し、乱反射を抑制し、その耐摩耗性を向上させるのに有効なものである。低屈折率膜は、シリコンアルコキシドを含む非水溶媒溶液からなる塗料を、帯電防止・高屈折率膜上に塗布乾燥し、これに焼付処理を施して形成することができる。上記低屈折率膜形成用塗料に用いられるシリコンアルコキシドは、テトラアルコキシシラン系化合物、アルキルトリアルコキシシラン系化合物、ジアルキルジアルコキシシラン系化合物などから選ぶことができ、また、非水溶媒は、アルコール系化合物、エステル系化合物、およびケトン系化合物などから選ぶことができる。これらは単一種で用いてもよく、2種以上の混合物として用いても良い。上記塗料を、帯電防止・高屈折率膜上に塗布、乾燥し、これを焼き付け処理すると、シリコンアルコキシド加水分解生成物はシリカとなる。シリカの屈折率は、 $n=1.46$ であり、アンチモンドープ酸化錫の屈折率よりも低い。帯電防止・高屈折率膜との屈折率差を大きくするためには、シリカよりも屈折率が低く、かつ透明性の高い物質との併用が好ましい。

【0026】本発明においては、シリコンアルコキシド含有塗料中に、フッ化マグネシウム（ $n=1.38$ ）微粉末がさらに含まれていることが好ましい。低屈折率膜中のフッ化マグネシウム微粉末の含有率には、格別の制

9

限はなく、対応する帯電防止・高屈折率膜の組成に応じて適宜に対応することができるが、一般にはシリコンアルコキシドの重量 (SiO_2) に対して 0.01~80% の範囲内にあることが好ましい。

【0027】低屈折率膜の形成に用いられるフッ化マグネシウム微粉末は、1~100nm の平均粒径を有していることが好ましい。この平均粒径が 100nm を越えると、得られる低屈折率膜において、レイリー散乱によって光が乱反射され、低屈折率膜が白っぽく見え、その透明性が低下することがある。また、前記フッ化マグネシウム微粉末の平均粒径が 1nm 未満であると、微粒子が凝集しやすく、したがって塗料中における微粒子の均一分散が困難になり、塗料の粘度が過大になるなどの問題が生ずる。また、塗料の粘度を低下させるために、溶媒の使用量を増大すると、塗料中のフッ化マグネシウム微粉末及びシリコンアルコキシドの濃度が低下するという問題を生ずる。

【0028】本発明に使用されるフッ化マグネシウム微粉末は、気相法、CVD 法、炭酸塩またはシュウ酸塩法などの既知方法によって製造することができる。また、成分元素のフッ化物の水溶液と塩基性化合物の水溶液とを混合反応させ、目的化合物の超微粒子ゾルを製造する酸アルカリ法、または、それから溶媒を除去する水熱法などもフッ化マグネシウム微粉末の製造に用いることができる。上記水熱法において、微粒子の成長、球形化、または表面改質をすることができる。また、その微粒子の形状は、球状、針状、板状、および鎖状等のいずれであってもよい。

【0029】本発明において、低屈折率膜の厚さに格別の制限はないが、0.05~0.5 μm の厚さを有することが好ましい。上記の範囲の厚さを有する低屈折率膜は、比較的薄いものであるので、帯電防止・高屈折率膜の導電性により、膜全体として実用上十分な帯電防止及び電磁波遮蔽性が得られる。

【0030】本発明に用いられる透明基体は、ガラス材料、およびプラスチック材料などから選ぶことができる。本発明の陰極線管は、前記透明積層体の応用例であって、陰極線管の前面の画像表示面 (フェースパネル) にアンチモンドープ酸化錫と、それより更に高導電性で、光吸収能のあるカーボンブラック微粉末、黒鉛微粉末、チタンブラック微粉末のうちの少なくとも一つを同時に存在させた固形成分を含む第一層目の高屈折率膜を形成し、その上に、シリコンアルコキシドを加水分解して得られるシリカゾルを含有してなる第二層の低屈折率膜を形成してなるものである。

【0031】前記塗料により形成された第一層目の膜では、アンチモンドープ酸化錫に、さらに高導電性の黒色系着色導電性微粉末が添加されたことによって、帯電防止効果の他に、電磁波シールド効果、さらに光吸収による画像の高コントラスト化効果を付与することができ

(6)

特開平 6-344489

10

る。また、第一層目の膜上に、それより低屈折率の第二層目の膜を形成したことによって、第一層目と第二層目との組み合わせによる光学的反射防止効果を付与することができる。

【0032】上記第一層目の膜形成用塗料としては、上述のように、焼成法、水熱法、等の公知の方法により形成されたアンチモンドープ酸化錫微粉末とファネスブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック、黒鉛微粉末、チタンブラック等の黒色系着色導電性微粉末からなる固形成分と高沸点・高表面張力を有する溶剤とを水中、あるいは有機溶剤中で超音波ホモジナイザーやサンドミル等の通常の方法で混合分散したものが用いられる。また、必要に応じて分散剤を添加しても良い。

【0033】ここで、アンチモンドープ酸化錫微粉末と黒色系着色導電性微粉末からなる固形成分と高沸点・高表面張力を有する溶媒との混合比率に関しては、前述のように高沸点・高表面張力を有する溶媒を入れ過ぎると、乾燥時間が長過ぎたり、乾燥不良のため第二層膜が設計通り成膜されず、十分な導電性、反射防止特性が得られないといった不具合が生ずる。また、黒色系着色導電性微粉末を入れ過ぎると、膜の光透過率が著しく低下し、その結果陰極線の輝度が著しく低下するといった不具合が生ずる。そこで、所望の帯電防止、電磁波遮蔽、反射防止、高コントラスト化性能をバランスよく発揮させるためには、重量比で、アンチモンドープ酸化錫微粉末/黒色系着色導電性微粉末=99/1~70/30、高沸点・高表面張力溶媒/塗料=0.1/100~10/100とすることが好ましい。

【0034】次いで、第二層目の低屈折率膜形成用塗料としては、表面硬度、屈折率の点から、シリコンアルコキシドを加水分解して得られるシリカゾルを含む塗料であれば何を使用してもよい。具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン等のシリコンアルコキシドをメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、酢酸エチル等のエステル類、ジエチルエーテル等のエーテル類、ケトン類、アルデヒド類、エチルセロソルブ等の 1 種又は 2 種以上の混合溶媒に加え、それに水と塩酸、硝酸、硫酸、リン酸等の酸を加えて加水分解してシリカゾルを生成した溶液を第二層目の低屈折率膜形成用塗料として用いることができる。これら塗料の塗布方法としては、スピンコート法、スプレー法、ディップ法等が適用できるが、陰極線管上に膜厚の均一な膜を形成する場合には、スピンコート法が好ましい。

【0035】本発明により得られる上記帯電防止・高屈折率膜と低屈折率膜との組合せ膜をブラウン管等の表示体面上に形成すると、反射防止による視認性ばかりでなく、表示体面が黒色を有しているために、画像のコントラストも向上し、それによっても、視認性の優れた表示体とすることができる。また、低屈折率膜の外表面に、

さらに凹凸のある低屈折率膜を形成した3層構造とすることにより、反射像の輪郭が不明瞭になることを防止する防げん効果を付与することもできる。これにより、光学干渉による反射防止に、黒色化による画像コントラストの向上、さらには防げん効果を加えることによって、視認性の優れた表示体とすることができる。

【0036】

【実施例】次に、本発明の実施例を述べる。

(実施例1)

(1) 帯電防止・高屈折率膜形成用塗料(A)を下記の10
ように調製した。(カーボンブラック/アンチモンドープ酸化錫=5/95重量比) 1.9gのアンチモンドープ酸化錫微粉末(住友セメント社製)と、0.1gのカーボンブラック微粉末(三菱化成社製:MA-100)と、2.0gのプロピレングリコールと、10.0gのブチルセロソルブと、水86.0gとを混合した後、超音波ホモジナイザー(セントラル科学貿易社製:ソニファイヤー450)で10分間分散させて、均一な分散液とした。

(2) 低屈折率膜形成用塗料(a)を下記のように調製20
した。0.8gのテトラエトキシシランと、0.8gの0.1N塩酸と、98.4gのエチルアルコールとを混合して均一な溶液とした。

(3) 透明積層体の製造

ガラス基板の面温40℃において、前記塗料(A)をスピコート法により塗布し、50℃の温風により1分間乾燥した。0.1μmの厚さを有する帯電防止・高屈折率層が形成された。次に、このガラス基板の帯電防止・

高屈折率膜上に40℃の温度において、塗料(a)をスピコート法により塗布し、50℃の温風により乾燥し、これに150℃、20分間の焼き付け処理を施して、厚さ0.1μmの低屈折率膜を形成した。

(4) 評価

ここに得られた透明積層体の全光線透過率、ヘーズ、表面抵抗値(表面抵抗計による)、表面反射率(入射角5度の正反射計を用いて、分光光度計により測定した波長550nmの光反射率の片面値)、および密着性(消しゴムテスト、荷重1kg20回往復による)を測定した。評価結果を表1に示す。

【0037】(実施例2) 実施例1と同様な操作を行い、ただし帯電防止・高屈折率膜形成用塗料の組成を、カーボンブラック(0.02g)/アンチモンドープ酸化錫(1.98g)=1/99(重量比)、2.0gのエチレングリコール、5.0gのメチルセロソルブ、10.0gのブチルセロソルブ、水84.0gとした。得られた透明積層体の評価結果を表1に示す。

【0038】(実施例3) 実施例1と同様な操作を行い、ただし帯電防止・高屈折率膜形成用塗料の組成を、カーボンブラック(0.4g)/アンチモンドープ酸化錫(1.6g)=20/80(重量比)、4.0gのジメチルスルホキシド、10.0gのエチルセロソルブ、水84.0gとした。得られた透明積層体の評価結果を表1に示す。

【0039】

【表1】

(8)

特開平6-344489

13

14

	膜層の組成		性能					総合判定
	帯電防止・高屈折率層	低屈折率膜層	全光線透過率 (%)	ヘーズ (%)	表面抵抗 (Ω/\square)	反射率 (%)	密着性	
1	CB/ATO=5/95 PG:2g BC:10g 水:86g	TEOS 0.8g 0.1N-HCl 0.8g エチレングリコール 98.4g	94	0.0	2×10^6	0.5	キズなし	○
2	CB/ATO=1/99 EG:2g MC:5g BC:10g 水:81g	TEOS 0.8g 0.1N-HCl 0.8g エチレングリコール 98.4g	98	0.0	9×10^6	0.6	キズなし	○
3	CB/ATO=20/80 DMSO:4g EC:10g 水:84g	TEOS 0.8g 0.1N-HCl 0.8g エチレングリコール 98.4g	71	0.0	1×10^5	0.4	キズなし	○
実施例								

CB:カーボンブラック、ATO:アンチモンドープ酸化錫、PG:プロピレングリコール、EG:エチレングリコール、DMSO:ジメチルスルホキシド、BC:ブチルセロソルブ、MC:メチルセロソルブ

【0040】(実施例4) 実施例1と同様な操作を行い、ただし帯電防止・高屈折率膜形成用塗料の組成を、カーボンブラック (0.6g) / アンチモンドープ酸化錫 (1.4g) = 30/70 (重量比)、0.5gのジエチレングリコール、15.0gのブチルセロソルブ、水82.5gとした。得られた透明積層体の評価結果を表2に示す。

【0041】(実施例5) 実施例1と同様な操作を行い、ただし低屈折率膜形成用塗料 (a) の代わりに、下

記のようにして調製した塗料 (b) を用いた。0.4gのフッ化マグネシウム微粉末 (住友セメント社製: 10~20nm) を0.6gのテトラエトキシシランとともに0.6gの0.1N塩酸、98.4gのエチルアルコール溶液に混合し、均一に分散させ塗料 (b) とした。得られた透明積層体の評価結果を表2に示す。

【0042】

【表2】

膜層の組成			性 能					総合判定
帯電防止・高屈折率層	低屈折率膜層	全光線透過率 (%)	ヘーズ (%)	表面抵抗 (Ω/\square)	反射率 (%)	密着性		
4	CB/AT0=30/70 DEG:0.5g BC:15g 水:82.5g	TEOS 0.8g 0.1N-HCl 0.8g エチルアルコール 98.4g	56	0.1	6×10^4	0.3	キズなし	○
5	CB/AT0=5/95 PG:2g BC:10g 水:86g	7-メチルシロキサン 0.4g TEOS 0.6g 0.1N-HCl 0.6g エチルアルコール 98.4g	96	0.0	2×10^6	0.3	キズなし	○
実 施 例								

CB:カーボンブラック、ATO:アンチモンドープ酸化錫、PG:プロピレングリコール、DMSO:ジメチルスルホキシド、DEG:ジエチレングリコール、BC:ブチルセロソルブ

【0043】（比較例1）実施例1と同様な操作を行い、ただし帯電防止・高屈折率膜形成用塗料の組成を、カーボンブラック／アンチモンドープ酸化錫＝0／100（重量比）、すなわち、カーボンブラック微粉末を含まないもの、10gのブチルセロソルブ、水88gとした。得られた透明積層体の評価結果を表3に示す。

す。
【0045】
【表3】

【0044】（比較例2）実施例1と同様な操作を行い、ただし帯電防止・高屈折率膜形成用塗料の組成を、カーボンブラック（0.8g）／アンチモンドープ酸化錫（1.2g）＝40／60（重量比）、4.0gのホルムアミド、10.0gのブチルセロソルブ、水84.0gとした。得られた透明積層体の評価結果を表3に示

17

	膜層の組成		性 能					総合判定
	帯電防止・高屈折率膜	低屈折率膜層	全光線透過率 (%)	ヘーズ (%)	表面抵抗 (Ω/\square)	反射率 (%)	密着性	
1	CB/ATO=0/100 BC:10g 水:88g	TEOS 0.8g 0.1N-HCl 0.8g エチルアルコール 98.4g	100	0.0	4×10^8	1.2	キズなし	×
2	CB/ATO=40/60 FA:4g BC:10g 水:84g	TEOS 0.8g 0.1N-HCl 0.8g エチルアルコール 98.4g	41	0.3	8×10^3	0.2	キズあり	×
比 較 例								

CB:カーボンブラック、ATO:アンチモンドープ酸化錫、BC:ブチルセロソルブ

1. 第一層目膜形成用塗料

アンチモンドープ酸化錫微粉末 (住友セメント社製)	1. 9 g
カーボンブラック微粉末 (三菱化成社製: MA-100)	0. 1 g
プロピレングリコール	2. 0 g
ブチルセロソルブ	10. 0 g
水	86. 0 g

2. 第二層目膜形成用塗料

テトラエトキシシラン	0. 8 g
0. 1N塩酸	0. 8 g
エチルアルコール	98. 4 g

3. 陰極線管への膜形成方法

上記第一層目膜形成用塗料を、17インチTVブラウン管 (陰極線管) のフェースパネル (画像表示面) の前面に、面温40℃において、スピンコート法 (150 r p

18

【0046】表1、2および3に示す評価結果から明らかなように、透明基材と、70～99重量部のアンチモンドープ酸化錫微粉末と30～1重量部のカーボンブラック微粉末からなる固形成分と塗料100重量部に高沸点・高表面張力を有する溶媒が0.1～10重量部含まれてなる帯電防止・高屈折率膜形成用塗料から形成された、固形成分が緻密に充填されてなる帯電防止・高屈折率膜と、この帯電防止・高屈折率膜の上に形成され、かつその屈折率よりも0.1以上低い屈折率を有する低屈折率膜とを含んでなる帯電防止・反射防止膜付き透明積層体は、ディスプレイ装置の表示面、その表面カバー材料、窓ガラス、ショーウィンドー用ガラス、TVブラウン管の表示面、液晶装置の表示面、計器のカバーガラス、時計のカバーガラス、およびCRTの前面映像面として、十分な光透過性を有すると共に、表面抵抗および反射率が低く、充分実用性のある帯電防止機能および反射防止機能を有するものであることが確認された。また、上記低屈折率膜に、フッ化マグネシウム微粉末を分散含有させることにより、帯電防止・反射防止膜付き透明積層体の反射防止機能を向上させることができることも確認できた。

【0047】以下に本発明の陰極線管の実施例について説明する。

(実施例6) 以下の組成を有する塗料を調製した。

m×30sec)によりコートし、陰極線管のフェースパネル上に第一層膜を形成した。次いで、上記第二層膜形成用塗料を、上記と同様にしてスピンコート法 (150 r p m×30sec)によりコートし、第一層膜上に

(11)

特開平6-344489

19

第二層膜を形成した。その後、このパネルを170℃の炉中に30分間入れて焼き付けし、フェースパネル上に被膜を形成した。

【0048】上記により得られた陰極線管を図1に示す。図1において、符号1は陰極線管を示している。この陰極線管1は、そのフェースパネル2の前面に第一層膜3が形成され、この第一層膜3の上に第二層膜4が形成されている。なお、符号5は陰極線管のネックを示し、符号6は電子銃を示す。得られた陰極線管について、表面抵抗率、全光線透過率、反射率、密着性（消しゴムテスト）の評価を行った。その結果を表4に示す。

【0049】（比較例3）実施例6と同様な操作を行い、ただし実施例6の第一層目膜形成用塗料からカーボンブラック微粉末を除いた塗料を用いて、比較例3の陰極線管を得た。得られた陰極線管について、実施例6と同様な評価を行った。その結果を表4に示す。

【0050】

【表4】

20

密着性	全光線透過率(%)	反射率(%)	表面抵抗 (Ω/\square)	
ハガレなし	92	0.55	2×10^6	実施例6
ハガレなし	99	1.45	4×10^8	比較例3

【0051】表4に示すように、実施例6の陰極線管のフェースパネルは、表面抵抗および反射率が比較例3のものよりも低く、十分な帯電防止効果、電磁波シールド効果、反射防止効果を有するものであることが確認された。表4では実施例6の全光線透過率が比較例3に比べて低く表示されているが、これは実際の画像表示において画面を暗くするものではなく、画像コントラストを向上させるものであることが認められた。

【0052】

【発明の効果】本発明に係わる帯電防止・高屈折率膜形成塗料は、透明基材上に帯電防止性に優れ屈折率が高い膜を容易に形成することを可能にするものであって、特に、これを用いて得られた帯電防止・高屈折率膜に低屈折率膜を組み合わせることによって、実用的性能の優れ

た帯電防止・反射防止膜付き透明積層体が得られる。すなわち、アンチモンドープ酸化錫微粉末と、黒色系着色導電性微粉末からなる固形成分と高沸点・高表面張力を有する溶媒とを含む分散液からなる塗料、すなわち2種の導電性微粒子を含有し、乾燥工程において、粒子同士の接触を向上させる溶媒を配合した塗料を用いることにより、高い帯電防止機能および高い屈折率を有する帯電防止・高屈折率膜を得ることができる。そして、この帯電防止・高屈折率膜と低屈折率膜とを組み合わせることにより、優れた帯電防止性および反射防止性を有する帯電防止・反射防止膜付き透明積層体を得ることができる。

【0053】また、本発明の陰極線管は、画像表示面の前面に、特に第一層膜中に、アンチモンドープ酸化錫微

粉末と、それより高導電性の黒色系着色導電性微粉末とを同時に存在させ、さらに高沸点・高表面張力を有する溶媒を添加した塗料を用いることにより、粒子間の接触を良好にし、同時に粒子間の空隙を著しく減少させ、さらにその第一層膜上に、シリカ系の第二層膜（低屈折率膜）を形成することによって、TVブラウン管等の陰極線管に、帯電防止効果、電磁波シールド効果、反射防止効果、高コントラスト化効果を付与することが可能となる。

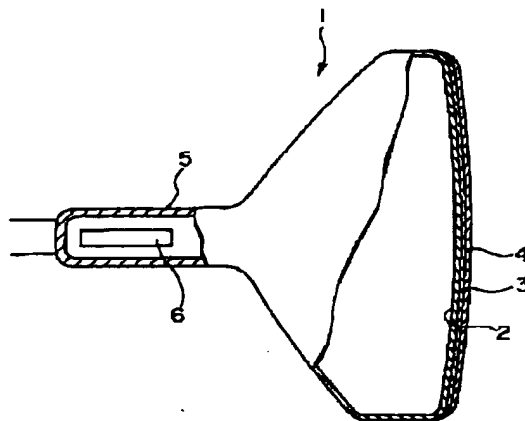
【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例6の陰極線管の断面図。

【符号の説明】

1…陰極線管、2…画像表示面、3…第一層膜、4…第二層膜。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵

H01J 29/89

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 上原 賢

千葉県船橋市豊富町585番地 住友セメント株式会社中央研究所内

(72) 発明者 木股 仁司

千葉県船橋市豊富町585番地 住友セメント株式会社中央研究所内